

УДК 543.424

СПЕКТРОСКОПИЯ КРС ОКСИДОВ ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И ТЕРБИЯ

В.Н.Стрекаловский, П.К.Спицын*, Э.Г.Вовкотруб, С.А.Ковязина**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, С. Ковалевской, 20

vstrek@ihte.uran.ru

*АО "Уралпредмет"

624080, В.Пышма Свердловской обл.

**Институт химии твердого тела УрО РАН

620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

Поступила в редакцию 4 июня 2002 г.

В области 100 - 4000 см⁻¹ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в сопоставлении с рентгенодифракционными данными исследованы высшие оксиды церия, празеодима и тербия, имеющие структурный тип флюорита. Для CeO₂ приведены данные высокотемпературных исследований.

Стрекаловский Виктор Николаевич – старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования и руководитель ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученый секретарь Совета по научному оборудованию УрО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: инструментальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

Спицын Павел Капитонович – руководитель аналитической службы АО «Уралпредмет». Доктор химических наук, член-корреспондент Академии технологических наук РФ, член Нью-Йоркской Академии наук.

Область научных интересов: спектрофотометрия производных, ее использование для изучения процессов комплексообразования, создание селективных методов определе-

ния элементов.

Автор 165 публикаций, 4 патентов.

Вовкотруб Эмма Гавриловна – старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых пластов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 150 публикаций и 6 изобретений.

Ковязина Светлана Александровна – аспирант Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия твердофазных соединений, проблемы взаимосвязи особенностей кристаллического строения и физико-химических свойств перспективных материалов.

Автор 4 публикаций.

Известно [1, 2], что диоксиды церия, тория, урана, имеющие кубическую гранецентрированную решетку (Пр. группа Fm3m) типа флюорита, в соответствии с фактор-групповым анализом и экспериментальными данными, имеют в спектре КРС одну T_{2g} линию. В ряду оксидов редкоземельных элементов Pr₆O₁₁ и Tb₄O₇ имеют близкий к MO₂ состав (M = Pr, Tb) и тот же структурный мотив. Поэтому интересно сопоставить КРС спектры этих оксидов с вышеуказанными диок-

сидами. Тем более, что композиции с флюоритовой структурой, содержащие Ce, Pr и/или Tb, используются в настоящее время в качестве катализаторов [3].

Методика экспериментов

Исследованы CeO₂, Pr₆O₁₁ и Tb₄O₇ (производства АО «Уралпредмет») марок ЦеО-Д, ПРО-Л и Тб-Е соответственно, с содержанием примесей, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Содержание примесей в исследованных оксидах

Примеси, % (не более)	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Tb ₄ O ₇
Оксиды редкоземельных элементов			
CeO ₂	н/о	0,01	н/о
La ₂ O ₃	н/о	0,01	н/о
Nd ₂ O ₃	0,001	0,1	н/о
Sm ₂ O ₃	0,0005	н/о	н/о
Gd ₂ O ₃	н/о	н/о	0,001
Dy ₂ O ₃	0,0005	н/о	0,001
Er ₂ O ₃	0,0005	н/о	н/о
Y ₂ O ₃	н/о	н/о	0,001
Другие элементы			
Fe	0,0003	0,005	0,001
Cu	0,00005	0,005	0,001
Si	н/о	0,01	0,005
Co	0,00005	н/о	н/о
Mn	0,00005	н/о	н/о
Ni	0,00005	н/о	н/о
Ti	0,00005	н/о	н/о
Cr	0,00005	н/о	н/о
Ca	н/о	н/о	0,005
Cl	н/о	0,01	0,05

н/о – не определялся.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3 в Cu K_α-излучении с автоматическим определением параметров элементарной ячейки.

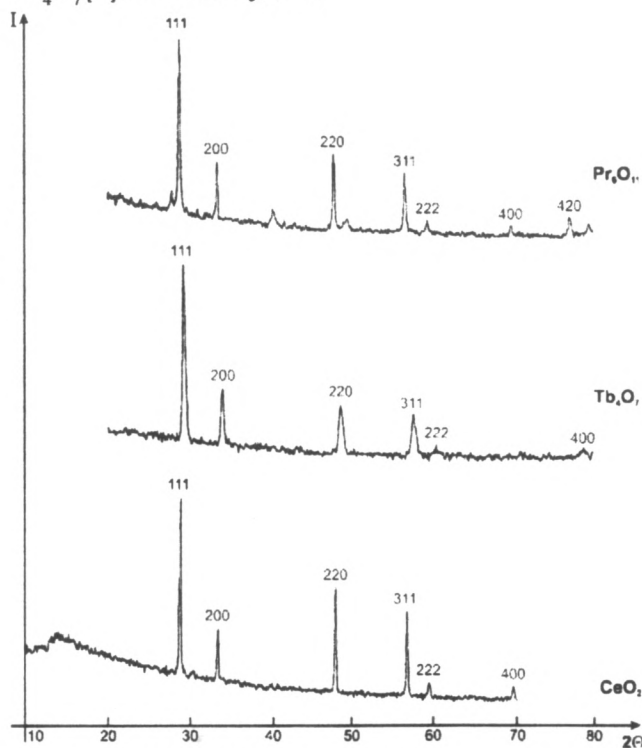
Регистрация КР спектров выполнена на спектрометре Renishaw-1000 (Ar⁺-лазер, λ = 514,5 нм). Высокотемпературные измерения проведены с помощью приставки TS-1500 с программным устройством TMS в интервале 20–700°С при нагревании со скоростью 50°С/мин с последующим охлаждением.

Результаты и обсуждение

Церий, празеодим и тербий образуют высшие оксиды. Наиболее устойчивыми при обычных условиях (температура, давление) являются CeO₂, Pr₆O₁₁ и Tb₄O₇. Эти оксиды образуются как при окислении соответствующих металлов, так и при разложении кислородсодержащих солей, если охлаждение образцов проводить медленно [4]. На рис. 1 приведены рентгенограммы исходных исследованных нами оксидов.

Следует отметить, что если CeO₂ исследован неоднократно [5] и нет сомнений в его кристаллической структуре со структурным типом флюорита (Пр. группа Fm3m) с параметром элементарной ячейки 5,411 Å в большинстве случаев, то

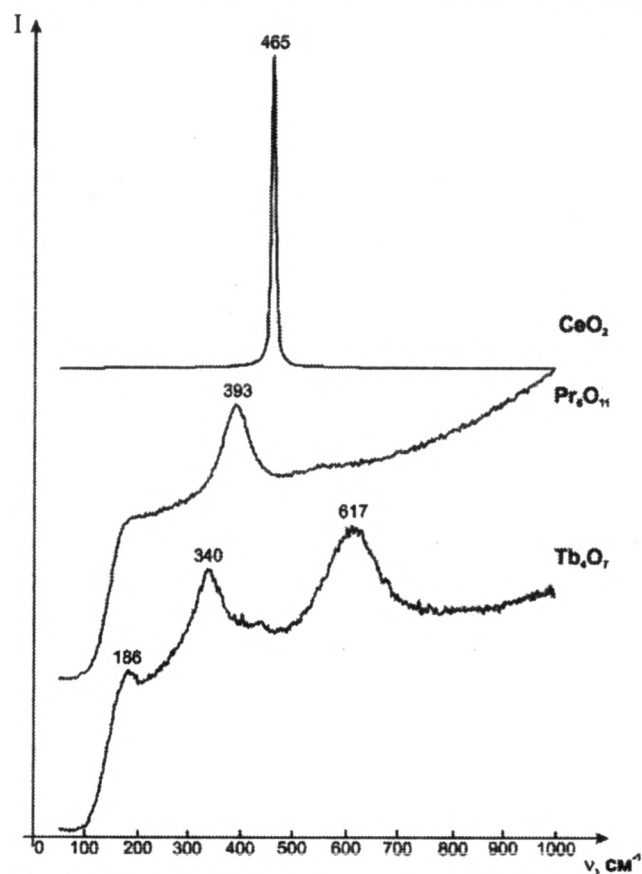
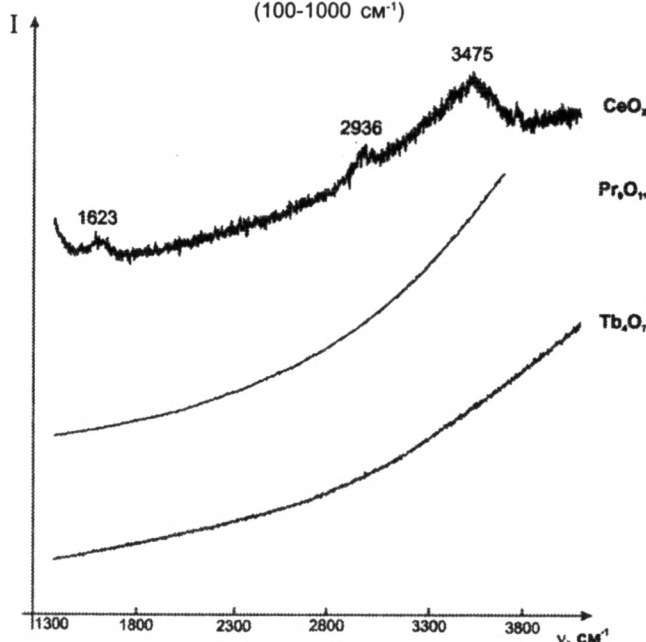
рентгенографические данные для Pr₆O₁₁ [6] и Tb₄O₇ [7] весьма скудны.

Рис. 1. Дифрактограммы Pr₆O₁₁, Tb₄O₇, CeO₂

В монографии [4] отмечалось, что на рентгенограмме PrO_{1.833} дополнительно с линиями флюоритовой фазы присутствует также около десятка очень слабых линий. Элементарная ячейка, которая должна соответствовать этому набору линий, не была найдена. Сильные же линии относятся к флюоритовой структуре с параметром элементарной ячейки 5,469 Å.

Для флюоритовой структуры Tb₄O₇ параметры элементарной ячейки составляют 5,290 или 5,315 Å [7]. Наши данные подтверждают вышеизложенное: наличие флюоритовой фазы с параметрами ячейки 5,41, 5,37 и 5,29 Å для оксидов церия, празеодима и тербия соответственно. Кроме того, ряд очень слабых линий присутствует на рентгенограммах всех образцов. Возможно, что это связано с наличием примесей других веществ, определить которые еще предстоит. Эти факты следует иметь в виду при обсуждении спектров комбинационного рассеяния света исследованных оксидов.

На рис. 2 и 3 приведены спектры КРС исследованных оксидов. Положение линии T_{2g} для CeO₂ идеально совпадает с таковым в более ранних исследованиях [1, 2]. Для КР спектров Pr₆O₁₁ и Tb₄O₇, полученных, по-видимому, впервые, наблюдается другая картина: наряду со смещением линии T_{2g} до 393 и 340 см⁻¹ соответственно появляются дополнительные линии в районе 186 для обоих оксидов и 617 см⁻¹ для оксида тербия.

Рис.2. КР спектры исследованных оксидов CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (100-1000 cm^{-1})Рис.3. КР спектры исследованных оксидов CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 (1300-3800 cm^{-1})

В области 1300-4000 cm^{-1} для CeO_2 зафиксированы дополнительные линии (1623, 2396, 3475 cm^{-1}), в то время как для оксидов празеодима и тербия наблюдалось лишь монотонное увеличение интенсивности фона с увеличением частоты. Возможно, это связано с тем, что Ce^{4+} проявляет отчетливо выраженную склонность к гидратации, с образованием гидратированного иона

$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O}_4)_n]^{4+}$ [8], в то время как Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 содержат в своем составе Pr и Tb в трех- и четырехвалентном состоянии, за счет чего их склонность к гидратации меньше, чем у CeO_2 .

В табл.2 суммированы данные по составу, положению линии T_{2g} и параметрам элементарной ячейки флюоритовой фазы исследованных оксидов в сравнении с данными для диоксидов тория и урана.

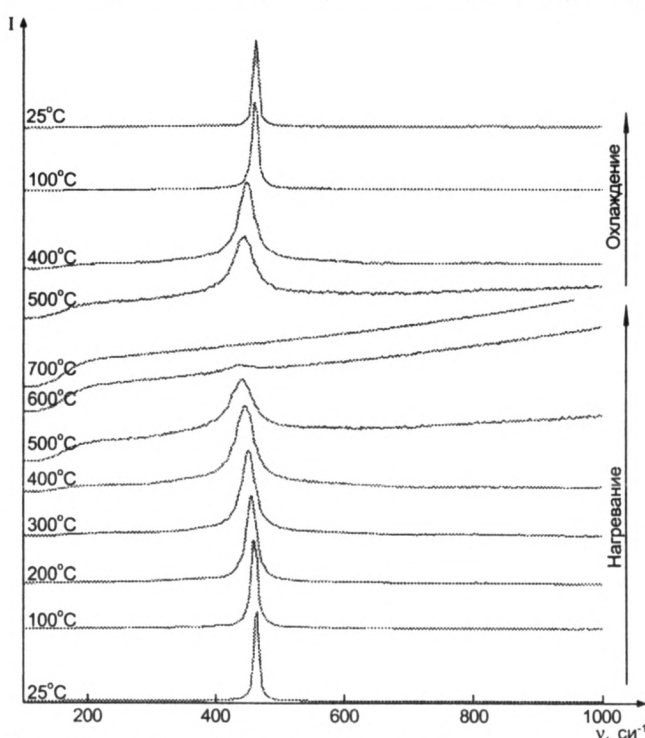
Таблица 2

Параметр элементарной ячейки, наличие линий в спектрах КР оксидов с флюоритовой структурой

Оксид	M:O	a, Å	Линии в спектрах КР, cm^{-1}
CeO_2	2	5,411 [5]	465 ± 2
ThO_2	2	5,590 [5]	466 ± 1 [2]
UO_2	2	5,474 [5]	467 ± 2 [2]
Pr_6O_{11}	1,83	5,373 [6]	186, 393
Tb_4O_7	1,75	5,281 [7]	186, 340, 617

Следует отметить, что для составов с MO_2 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}$) наблюдается очень незначительное различие в положении линии T_{2g} , в то время как для нестехиометрических оксидов празеодима и тербия эти смещения существенны. Вероятно, появление дополнительных линий свидетельствует об определенном упорядочении в структурном мотиве флюорита, неодинаковом для этих оксидов, а их ширина указывает на возможность образования в этих оксидах вакансий.

Спектры КРС диоксида церия были исследованы в процессе нагревания - охлаждения (рис.4).

Рис.4. КР спектры CeO_2 в процессе нагревания - охлаждения (низкочастотная область)

При этом обнаружено, во-первых, систематическое и обратимое смещение линии T_{2g} в интервале $465-439\text{ см}^{-1}$ при нагревании до 700°C (выше этой температуры наблюдался только фон, увеличивающийся с частотой), во-вторых, изменение характера спектра в области $2000-4000\text{ см}^{-1}$ в цикле нагревание-охлаждение. Последнее связано с возможностью химических потерь диоксидом церия (в частности, за счет дегидратации).

Выводы

Впервые получены КР спектры Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 . Показано, что они отличаются от спектров стехиометрических MO_2 ($M = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}$) наличием большего числа (2-3) широких линий. Это связывается с дополнительным упорядочением в рамках структурного типа флюорита.

Установлено систематическое и обратимое смещение линии T_{2g} диоксида церия в интервале температур комнатная- 700°C и необратимое изменение спектра в области высоких частот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keramidas V.G. Raman spectra of oxides with fluorite structure / V.G. Keramidas, W.B. White // J. Chem. Phys. 1973. V.59, №3. P.1561-1565.
2. Michel D. Etude de la transformation order - disorder de la structure fluorite a la structure pyrochlore pour les phases $(1-x)\text{ZrO}_2\text{Ln}_2\text{O}_3$ / D.Michel, J.H.Perez, S.R.Colongue // Mater. Res. Bull. 1974. V.9, №11. P.1457-1461.
3. Kang Z.C. Lattice Oxygen Transfer in Fluorite - Type Oxides Containing Ce, Pr and/or Tb / Z.C. Kang, L. Eyring // J.Solid State Chemistry. 2000. V.155. P.129-137.
4. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 241 с.
5. 2000 JCPDS - International Center for Diffraction Data // № 01-80, № 34-0394, № 43-1002, № 75-0151, № 75-0176, № 75-0390, N 78-0694, N 81-0792.
6. 2000 JCPDS - International Center for Diffraction Data // № 41-1219, № 42 - 1121.
7. 2000 JCPDS - International Center for Diffraction Data // № 13-0987, № 32 - 1286.
8. Коттон Ф. Современная неорганическая химия / Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. М.: Мир, 1969. 517 с.

* * * * *

RAMAN SPECTROSCOPY OF OXIDES CERIUM, PRASEODYMIUM and TERBIUM
V.N.Strekalovsky, P.K.Spicin, E.G.Vovkotrub, S.A.Koviazina

The oxides cerium, praseodymium and terbium (with fluorite type structure) were investigated by Raman spectroscopy in region $100-4000\text{ cm}^{-1}$ and X-ray diffraction. The high temperature Raman spectra of CeO_2 are presented.